



SCHWEIZERISCHE EIDGENOSSENSCHAFT

EIDGENÖSSISCHES AMT FÜR GEISTIGES EIGENTUM

Internationale Klassifikation:

C 09 b 29/08

Gesuchsnummer:

6821/63

Anmeldungsdatum:

31. Mai 1963, 18 Uhr

Patent erteilt:

15. Februar 1969

Patentschrift veröffentlicht:

31. März 1969

s

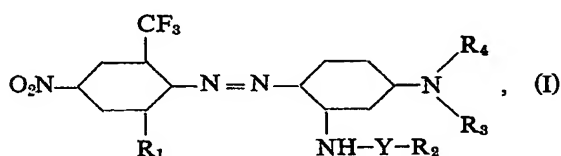
Zusatzpatent zum Hauptpatent Nr. 422 194

Sandoz AG, Basel

Verfahren zur Herstellung in Wasser schwer löslicher Azofarbstoffe

Dr. Curt Müller, Binningen, ist als Erfinder genannt worden

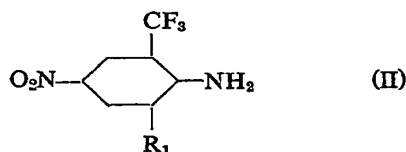
1
Gegenstand der Erfindung ist ein Verfahren zur Herstellung neuer, in Wasser schwer löslicher Azofarbstoffe der Formel



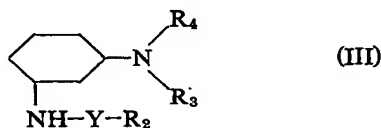
worin R_1 Wasserstoff, Chlor oder Brom, R_2 einen gegebenenfalls substituierten niedermolekularen Alkylrest, R_3 und R_4 Kohlenwasserstoffreste und Y $-\text{CO}-$, $-\text{COO}-$, $-\text{S}-$, $-\text{SO}-$ oder $-\text{SO}_2-$ bedeuten.

Die Kohlenwasserstoffreste R_3 und R_4 sind vorzugsweise gleiche oder verschiedene, nicht weitersubstituierte Alkylreste mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen.

Dieses Verfahren ist dadurch gekennzeichnet, daß man ein diazotiertes Amin der Formel



mit einer Verbindung der Formel



vorzugsweise in saurem und gegebenenfalls gepuffertem Medium kuppelt.

Die neuen Farbstoffe ziehen aus wäßriger Suspension auf Formkörper, z. B. Fasern oder Fäden, aus

2
synthetischen Polyamiden, z. B. Nylon oder «Perlon» (eingetragene Marke), Celluloseestern, z. B. Acetatkunstseide oder Triacetatkunstseide, Polyvinylkunststoffen, Polyolefinen, Acrylnitrilpolymerisaten oder 5 Polyterephthalsäureglykolestern, z. B. Terylene oder Dacron (eingetragene Marken) in brillanten violetten, violettblauen bis blauen Tönen auf.

In Kombination mit geringen Mengen roter Farbstoffe können billige licht-, wasch-, schweiß-, chlor-, 10 sublimier-, plissier- und thermofixiererechte sowie ätzbare marineblaue Färbungen und zusammen mit roten und gelben Farbstoffen ebenso echte schwarze Färbungen hergestellt werden. Die Wollreserve ist sehr gut.

15 Die Farbstoffe sind besonders gut für das sogenannte Thermosolverfahren geeignet. Sie diffundieren im besonders günstigen Fixierbereich von 180 bis 200°C sehr schnell in die Faser ein und sublimieren nicht wieder, wenn man diese hohen Temperaturen längere Zeit einwirken läßt. Dadurch wird das lästige 20 Verschmutzen der Färbeapparaturen vermieden.

Wegen der ausgezeichneten Lichtechtheit auch in hellsten Tönen sind die neuen Farbstoffe als Mischungs- 25 komponenten für die Herstellung pastellfarbener Modetöne sehr geeignet.

Man färbt nach an sich bekannten Verfahren, also vorzugsweise bei Temperaturen zwischen etwa 80 und 220°C. Polyesterfasern können in Gegenwart von 30 Carriern bei Temperaturen zwischen etwa 80 und 125°C oder in Abwesenheit von Carriern unter Druck bei etwa 100 bis 140°C nach dem Ausziehverfahren gefärbt oder bei etwa 140 bis 220°C in Gegenwart von Verdickungsmitteln geklotzt oder bedruckt werden.

Die Verarbeitung der Monoazofarbstoffe auf Färbepreparate kann in verschiedenster Weise erfolgen. Beispielsweise wird der getrocknete Farbstoff mit einem geeigneten Dispergiermittel, gegebenenfalls in Gegenwart von Füllmitteln, gemahlen oder in Pastenform mit einem Dispergiermittel geknetet und hierauf im Vakuum 35 oder durch Zerstäuben getrocknet.

40

In dem folgenden Beispiel sind unter Teilen Gewichtsteile zu verstehen. Die Temperaturen sind in Celsiusgraden angegeben.

Beispiel 1

Zu 120 Teilen konzentrierter Schwefelsäure werden bei 60–70° langsam unter Rühren 6,9 Teile gepulvertes Natriumnitrit gegeben. Man rührt weitere 10 Minuten bei 60°, kühlt dann auf 15° ab und fügt bei 15–25° 100 Teile Eisessig und danach 20,6 Teile 2-Trifluor-methyl-4-nitroanilin und 100 Teile Eisessig zu. Man rührt 2 Stunden nach und gießt die erhaltene Diazoniumsalzlösung auf 350 Teile Eis. Überschüssiges Nitrit wird durch Zugabe von Aminosulfonsäure zerstört. Zur kalten Diazoniumsalzlösung fügt man ein Gemisch aus 20,6 Teilen 3-Diäthylamino-1-acetylaminobenzol, 20 Teilen konzentrierter Salzsäure und 30 Teilen Eis.

Die Kupplungsreaktion wird in saurem, gegebenenfalls gepuffertem Medium bei 0° zu Ende geführt. Dann filtriert man den erhaltenen Farbstoff ab, wäscht ihn säurefrei und trocknet ihn.

Färbevorschrift:

7 Teile des nach Beispiel 1 erhaltenen 2-Trifluor-methyl-4-nitro-2'-acetyl-amino-4'-N,N-di-(äthyl)-amino-1,1'-azobenzols werden mit 4 Teilen dinaphthylmethan-disulfonsaurem Natrium, 4 Teilen Natriumcetylsulfat und 5 Teilen wasserfreiem Natriumsulfat in einer Kugelmühle 48 Stunden zu einem feinen Pulver gemahlen.

Mit dem so erhaltenen Färbepreparat kann ein Polyesterfasergewebe («Dacron», eingetragene Marke) z. B. unter Zusatz von Laurylsulfonat und der Emulsion eines chlorierten Benzols in Wasser bei 80–100° oder in Abwesenheit eines Färbebeschleunigers unter Druck bei 110–140° gefärbt werden. Das Färbepreparat ist ebenso für den Druck, zum Foulardieren und den Thermalprozeß geeignet.




Die erhaltenen rotstichig blauen Färbungen sind licht-, überfärb-, wasch-, wasser-, meerwasser-, schweiß-, rauchgas-, sublimier-, thermofixier- und plissierrecht. Außerdem sind sie weiß ätzbar. Der Farbstoff baut gut auf und reserviert Acetatseide, Wolle und Baumwolle.

Beispiel Nr.	R ₁	R ₂	R ₃	R ₄	Y	Nuance
2	H	CH ₃	CH ₃	CH ₃	—CO—	violett
3	H	CH ₃	C ₃ H ₇	C ₃ H ₇	—CO—	rotstichig blau
4	H	CH ₃	C ₄ H ₉	C ₄ H ₉	—CO—	rotstichig blau
5	Cl	CH ₃	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	—CO—	blau
6	Br	CH ₃	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	—CO—	blau
7	H	C ₂ H ₅	CH ₃	CH ₃	—CO—	violett
8	H	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	—CO—	rotstichig blau
9	H	C ₂ H ₅	C ₃ H ₇	C ₃ H ₇	—CO—	rotstichig blau
10	H	C ₂ H ₅	C ₄ H ₉	C ₄ H ₉	—CO—	rotstichig blau
11	Cl	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	—CO—	blau
12	H	CH ₃	CH ₃	CH ₃	—SO ₂ —	rotstichig violett
13	H	C ₂ H ₅	CH ₃	CH ₃	—SO—	rotstichig violett
14	H	C ₂ H ₅	CH ₃	CH ₃	—COO—	rotstichig violett
15	H	CCl ₃	CH ₃	CH ₃	—S—	rotstichig violett

Die in der folgenden Tabelle genannten Farbstoffe werden in der im Beispiel 1 angegebenen Weise hergestellt:

Tabelle

Beispiel Nr.	R ₁	R ₂	R ₃	R ₄	Y	Nuance auf Polyester
16	Cl	—CH ₃	—CH ₃	—CH ₃	—CO—	rotstichig violett
17	Br	—C ₂ H ₅	—C ₂ H ₅	—C ₂ H ₅	—CO—	do.
18	Br	—CH ₃	—C ₄ H ₉	—C ₄ H ₉	—CO—	do.
19	Br	—CH ₂ Cl	—C ₂ H ₅	—C ₂ H ₅	—CO—	do.
20	Br	—CH ₂ Br	—CH ₃	—CH ₃	—CO—	do.
21	Br	—CHCl ₂	—CH ₃	—CH ₃	—CO—	do.
22	Cl	—CCl ₃	—CH ₃	—CH ₃	—CO—	do.
23	Cl	—CF ₃	—CH ₃	—CH ₃	—CO—	do.
24	Cl	—CF ₃	—C ₃ H ₇	—C ₃ H ₇	—CO—	do.
25	Cl	—CH ₂ CN	—C ₂ H ₅	—C ₂ H ₅	—CO—	do.
26	Cl	—CH ₂ CH ₂ Cl	—C ₂ H ₅	—C ₂ H ₅	—CO—	do.
27	Cl	—CHCl—CH ₂ Cl	—C ₂ H ₅	—C ₂ H ₅	—CO—	do.
28	H	—CH ₃	—C ₂ H ₅	—C ₂ H ₅	—SO ₂ —	rubin

Beispiel Nr.	R ₁	R ₂	R ₃	R ₄	Y	Nuance auf Polyester
29	Cl	-CH ₃	-C ₂ H ₅	-C ₂ H ₅	-SO ₂ -	violett
30	H	-C ₂ H ₄ Cl	-CH ₃	-CH ₃	-SO ₂ -	rubin
31	H	-C ₂ H ₅	-CH ₃	-CH ₃	-SO ₂ -	rubin
32	H	-C ₂ H ₅	-CH ₃	-CH ₃	-SO ₂ -	rot
33	H	-CH ₃	-CH ₃	-CH ₃	-CO-	violett
34	H	-CH ₃	-C ₃ H ₇	-C ₃ H ₇	-CO-	rotstichig blau
35	H	-CH ₃	-C ₄ H ₉	-C ₄ H ₉	-CO-	do.
36	Br	-C ₂ H ₅	-C ₂ H ₅	-C ₂ H ₅	-COO-	rubin
37	H	-CF ₃	-C ₂ H ₅	-C ₂ H ₅	-CO-	rotstichig violett
38	H	-CH ₂ Cl	-C ₂ H ₅	-C ₂ H ₅	-CO-	do.
39	H	-CH ₂ CN	-C ₂ H ₅	-C ₂ H ₅	-CO-	do.
40	H	-CH ₂ -CHCl ₂	-C ₂ H ₅	-C ₂ H ₅	-CO-	do.
41	H	-C ₂ H ₄ Cl	-C ₂ H ₅	-C ₂ H ₅	-COO-	rosa
42	Br	-CH ₃	-C ₂ H ₅	-C ₂ H ₅	-COO-	violett
43	H	-C ₂ H ₅	-CH ₃	-CH ₃	-COO-	rosa
44	H	-C ₂ H ₅	-C ₃ H ₇	-C ₃ H ₇	-COO-	rosa
45	H	-CH ₃	-C ₄ H ₉	-C ₄ H ₉	-COO-	rosa
46	H	-CH ₂ -O- 	-C ₂ H ₅	-C ₂ H ₅	-CO-	rotstichig violett
47	Cl	-CH ₂ -O- 	-C ₂ H ₅	-C ₂ H ₅	-CO-	do.
48	Br	-CH ₂ -O- 	-C ₂ H ₅	-C ₂ H ₅	-CO-	do.
49	H	-C-(CH ₃) ₃	-C ₂ H ₅	-C ₂ H ₅	-CO-	do.
50	Cl	-C-(CH ₃) ₃	-C ₂ H ₅	-C ₂ H ₅	-CO-	do.
51	Br	-C-(CH ₃) ₃	-C ₂ H ₅	-C ₂ H ₅	-CO-	do.
52	H	-CH ₂ -O-C ₂ H ₅	-C ₂ H ₅	-C ₂ H ₅	-CO-	do.
53	Cl	-CH ₂ -O-C ₂ H ₅	-C ₂ H ₅	-C ₂ H ₅	-CO-	do.
54	Br	-CH ₂ -O-C ₂ H ₅	-C ₂ H ₅	-C ₂ H ₅	-CO-	do.

Beispiel 55

Zu 120 Teilen konzentrierter Schwefelsäure werden bei 60–70° unter starkem Rühren langsam 6,9 Teile gepulvertes Natriumnitrit gegeben. Man rührt noch 10 Minuten bei 60°, kühlt dann auf 10° ab und fügt bei 10–20° 100 Teile Eisessig, danach 28,5 Teile 2-Trifluormethyl-4-nitro-6-bromanilin und 100 Teile Eisessig zu. Man rührt 2 Stunden nach und gibt 8 Teile Harnstoff zum Reaktionsgemisch. Nach 10 Minuten gießt man die Diazoniumsalzlösung zu einem Gemisch aus 20,6 Teilen 3-Diäthylamino-1-acetylaminobenzol, 50 Teilen Eisessig und 100 Teilen Eis. Die Kupplung wird in gepuffertem Medium zu Ende geführt. Man filtriert den erhaltenen Farbstoff ab und wäscht ihn mit Wasser säurefrei. Er kann aus Aceton umkristallisiert werden. Der reine Farbstoff schmilzt bei 171°. Er färbt synthetische Fasern in violetten Tönen.

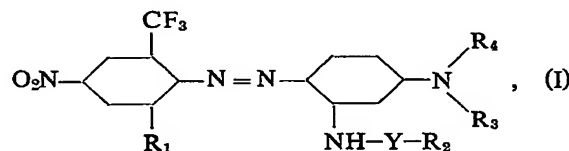
Beispiel 56

Zu 120 Teilen konzentrierter Schwefelsäure werden bei 60–70° langsam unter kräftigem Rühren 6,9 Teile gepulvertes Natriumnitrit gegeben. Man rührt weitere 10 Minuten bei 60°, kühlt auf 10° ab und fügt 20,6 Teile 2-Trifluormethyl-4-nitroanilin zu. Man rührt 2 Stunden nach und versetzt mit 8 Teilen Harnstoff. Nach 10 Minuten gießt man die erhaltene Diazoniumsalz-

lösung zu einem Gemisch aus 23,6 Teilen 3-Diäthylamino-1-carbäthoxyaminobenzol, 20 Teilen konzentrierter Salzsäure und 100 Teilen Eis. Die Kupplung wird in saurem Medium bei 0° zu Ende geführt. Man filtriert den erhaltenen Farbstoff ab, wäscht ihn säurefrei und trocknet ihn. Nach Umkristallisieren aus Athanol schmilzt er bei 156°. Er färbt synthetische Fasern in roten Tönen mit guten Echtheiten.

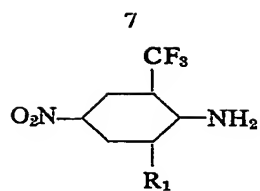
PATENTANSPRUCH

Verfahren zur Herstellung in Wasser schwer löslicher Azofarbstoffe der Formel



worin R₁ Wasserstoff, Chlor oder Brom, R₂ einen gegebenenfalls substituierten niedermolekularen Alkylrest, R₃ und R₄ Kohlenwasserstoffreste und Y -CO-, -COO-, -S-, -SO- oder -SO₂- bedeuten, dadurch gekennzeichnet, daß ein diazotiertes Amin der Formel

468 444

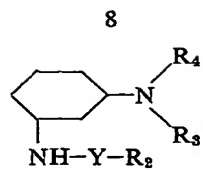


mit einer Verbindung der Formel

(II)

5

umgesetzt wird.



(III)

Sandoz AG